Ueber die Carminsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht am 9. Juni 1913

von

Ludwig Holch

aus Schwäb. Hall.

ACAD.
LUDWIGBAT.
BIBL.

Schwäb. Hall
Buchdruckerei E. Schwend
1913.

Dem Andenken meiner lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Otto Dimroth, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Einleitung: Historisches 9
B. Theoretischer Teil 12
1. Spaltstücke der Carminsäure 12
2. Konstitutionsformeln 17
C. Experimenteller Teil 24
I. Darstellung der 8-Methyl-2,6-dioxy-1,4-naphtochinon-3,5-dicarbonsäure 24
Trinatriumsalz 26
Einwirkung von Brom auf die 8-Methyl-2,6 dioxy-1,4-naphtochinon-5-carbonsäure 26
II. Zinkstaubdestillation der Carminsäure 28
Isolierung und Oxydation der Kohlenwasserstoffe . . . 28
III. Darstellung eines neuen Carminsäurespaltstücks . . . 29
Methyltrioxyanthrachinoncarbonsäure 29
Methyltrioxyanthrachinon 31
Acetylverbindung der Methyltrioxyanthrachinoncarbonsäure . 32
Farbloser Körper bei der Schwefelsäurespaltung der Carminsäure 32
IV. Acetylbestimmung der Octoacetylcarminsäure 33
Darstellung des Halbacetyls: α) durch partielle Verseifung . 34
β) durch partielle Acetylierung . 34
Kaliumsalz des Halbacetyls 35
V. Anhang: Nichtabgeschlossene Versuche 36
Einwirkung von N_2O_4 auf Carminsäure 36
Roter Bromkörper 36
Gelber Bromkörper 37

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548309_0124

Historisches.

Vor dem großen Aufschwung, den die Färberei durch die Entdeckung der Teerfarbstoffe nahm, war einer der wichtigsten und kostbarsten Farbstoffe derjenige der Cochenilleschildlaus. Er wurde von den Eingeborenen Mexikos schon lange vor der spanischen Invasion zum Bemalen ihrer Tempel, Wohnhäuser und Schmuckgegenstände benützt.

Der Habgier der fremden Eroberer konnte der schöne Farbstoff nicht lange verborgen bleiben und schon 1526 erhielt Cortez von der spanischen Regierung den Befehl, Maßregeln zur möglichst gewinnreichen Ausbeutung dieses höchst schätzenswerten Erzeugnisses zu treffen. Der neue Farbstoff wurde bald die begehrteste und kostbarste Handelsware Spaniens und sein Bedarf steigerte sich in hohem Maße durch die zufällige Entdeckung Kufflers[1] (1630), zinngebeizte Wolle mit Cochenille scharlachrot färben zu können; 1643 erstand in England (in Bow in der Nähe von London) die erste Scharlachfärberei, und Gille Gobelin, der in der Nähe von Paris eine Scharlachfärberei errichtet hatte, kam damit bald zu solchem Reichtum, daß sich seine Zeitgenossen diesen Erfolg nicht anders erklären konnten, als durch die Annahme, er habe einen Pakt mit dem Teufel geschlossen.

Literatur: Universallexikon verlegt von Joh. Heinr. Zedler (Halle und Leipzig 1733). Ersch und Gruber Enzyklopädie (1830) Edw. Bancroft: Neues engl. Färbebuch (Nürnberg 1818). Jh. Karl Leuchs: Vollständige Farben und Färbekunde (Nürnberg 1828). Dingler, Polytechn. Journal (1820—1840). Muspratt, techn. Chemie. Handbuch der Wirtschaftskunde Deutschlands.

[1]) Nach andern die Holländer: Corn. Drebbel, van Jülich, van der Verft.

Im 18. Jahrhundert hatte die jährliche Cochenilleausfuhr aus Mexiko nach einem Bericht von Humboldts einen Wert von 7½ Millionen holländischen Gulden; das Geheimnis des Anbaus von Cochenilleplantagen wurde von den Spaniern ängstlich gehütet, die Ausfuhr der lebenden Cochenilleinsekten war mit Todesstrafe belegt und der Zutritt zu den mit Wachen umstellten Nopalerieen[2]) jedem Fremden verboten. Indessen gelang es trotzdem Thierry de Menonville im Jahre 1777, die Cochenille nach den französischen Antillen zu verpflanzen, allerdings ohne besonderen Erfolg, da es die französische Regierung an der nötigen Unterstützung fehlen ließ.

Nachdem im Jahr 1825 Mexiko für Spanien verloren war, wurde die Cochenillezucht mit großem Eifer in Südspanien und später in Teneriffa begonnen; diejenigen, welche sich damit beschäftigten, erhielten auf 15 Jahre Abgabenfreiheit.

Der König von Holland erfuhr von den guten Erfolgen, welche die Spanier mit der Cochenillezucht im eigenen Lande hatten und brachte es schließlich fertig, trotz der ängstlichen Eifersucht[3]), mit der die Spanier neuerdings auf den Alleinbesitz der wertvollen Handelsware erpicht waren, nicht nur einige tausend Nopals und eine größere Menge Insekten zu „erwerben", sondern auch zugleich mit ihnen den ersten Gärtner des Cadizer Acclimatationsgartens auf einer Kriegskorvette nach Batavia zu entführen. Anfangs gediehen allerdings die Tierchen, die mit „wahrhaft königlichem Aufwand und mit väterlicher Weisheit" nach Java verpflanzt waren, so schlecht, daß nur wenige am Leben blieben; diese sollen aber infolge ihrer ungeheuren Fortpflanzungsfähigkeit den Verlust bald wieder gedeckt haben.

Im Jahr 1829 folgte die Anpflanzung in Malta durch die Engländer, 1834 in Algier durch die Franzosen. Bei dem gewinnreichen Handel mit Cochenille, nimmt es nicht Wunder, daß auch mannigfache Verfälschungen vorkamen. Da die silberfarbene Cochenille am höchsten im Wert stand, so wurde die minderwertige Ware meist mit Schwerspat, Gips, metallischem

[2]) Die Fackeldistel (opuntia decumana), auf der die Cochenille mit Vorliebe gezüchtet wird, wurde von den Eingeborenen Nopal genannt.

[3]) Die patriotische Gesellschaft zu Cadix ließ neuerdings die Ausfuhr des Nopal und der lebenden Insekten durch König Ferdinand mit schweren Strafen belegen.

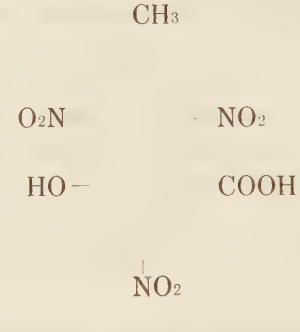
Blei und Talk verfälscht. Der Bedarf an Cochenille wuchs bis zur Entdeckung der Anilinfarbstoffe von Jahr zu Jahr; 1850 wurden aus Spanien 800 000 Pfund allein nach England ausgeführt. In Deutschland betrug 1875 die Einfuhr an Cochenille noch den enormen Wert von 4 200 000 Mk., sank aber bis 1900 auf 122 000 Mk., da sie der Konkurrenz mit den billigen Teerfarbstoffen nicht mehr standhalten konnte.

Interessant ist, dass die wahre Natur der Cochenille durchaus nicht zu allen Zeiten erkannt wurde. Obwohl Acosta schon im Jahr 1830 den tierischen Ursprung dieser rotbraunen, weißlich beschlagenen Körner nachwies, sah man sie später wieder als Pflanzensamen an, „dahero auch — wie Joh. Zedler in seinem Universallexikon 1730 berichtet — die meisten Apotheker die Cochinellen unter die andern Saamen stecken und in ihren catologis als semen coccinellae bezeichnen."

Wie alle teuren ausländischen vegetabilischen oder animalischen Handelsprodukte der damaligen Zeit wurde auch die Cochenille in den Arzneischatz aufgenommen, und Samuel Dale schreibt den „Kutzenellen" in seiner Pharmacologia „eine herzstärkende, Gifft- und Schweißtreibende Kraft zu, mit welchem sie dem gefährlichen Fleckfieber, ja der Pest selbst gewachsen sein."

Theoretischer Teil.

Die chemische Aufklärungsarbeit über den Farbstoff der Cochenille, die Carminsäure, wie sie von Warren de la Rue benannt wurde, nahm ihren Anfang im Jahr 1818 mit der Isolierung und Analyse durch Pelletier und Caventon[4]); ihre Carminsäure war jedoch nicht rein, was daraus hervorgeht, daß sie Stickstoff als Bestandteil des Carminsäuremoleküls angeben. Die darauffolgenden Arbeiten von Preisser[5]) und von Arppe[6]) trugen wenig zur Aufklärung der Konstitution bei, dagegen gelang es Warren de la Rue[7]) 1847 die Carminsäure zum erstenmal rein darzustellen und durch Oxydation mit Salpetersäure das erste wichtige Spaltstück, die Nitrococcussäure zu isolieren. Diese wurde später von Liebermann und van Dorp[8]) als Trinitrokresotinsäure

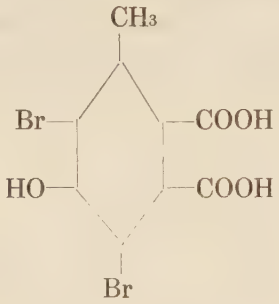


erkannt, deren Konstitution durch Synthese von Kostanecky und Niementowsky[9]) einwandfrei bewiesen wurde.

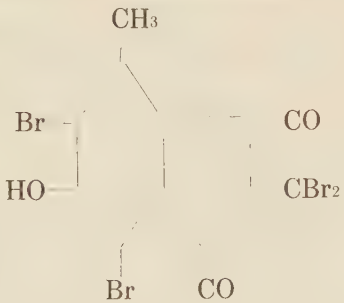
Weitere wichtige Aufschlüsse gaben die von Will und Leymann[10]) entdeckten Bromcarmine, die durch energische Einwirkung von Brom auf Carminsäure entstehen, das α Bromcarmin $C_{10}H_4Br_4O_3$ und das um ein Kohlenstoffatom reichere

[4]) Ann. chim. phys. [2] 8, 250 (1832). [5]) Ann. Chem. Pharm. 52, 375 (1844); Journ. pharm. chim. [3] 5, 191. [6]) Ann. Chem. Pharm. 55, 101. [7]) Ann. Chem. Pharm. 64, 1. [8]) Ann. 163,97 (1872). [9]) Ber. 18, 250 (1885). [10]) Ber. 18,3180 (1885).

β Bromcarmin $C_{11}H_5Br_3O_4$. Diese ließen sich beide durch Oxydation abbauen zu einer Methyldibromoxyphtalsäure von der Konstitution

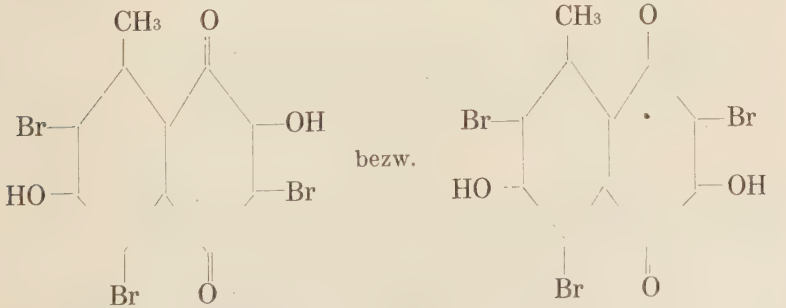


wodurch sich der Zusammenhang mit der oben erwähnten Nitrococcussäure zu erkennen gab. Die vollständige Aufklärung des α Bromcarmins gelang dann von Miller und Rhode[11]), die dasselbe mit Sicherheit als Indonderivat von der Konstitution



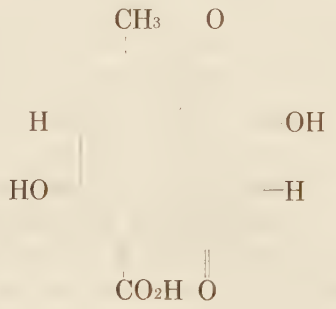
charakterisieren konnten.

Das β Bromcarmin konnten sie mit großer Wahrscheinlichkeit als Naphtochinonabkömmling von folgender Formel identifizieren



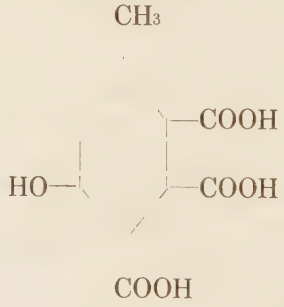
[11]) Ber. 26, 2647 (1893).

Diese von Liebermann[12]) lange Zeit angezweifelte Formel erhielt neue Beweiskraft dadurch, daß Rhode und Dorfmüller[13]) bei der Zinkstaubdestillation des β Bromcarmins Naphtalin isolieren konnten, und weiterhin wurde diese Annahme gestützt durch die neugefundene Darstellung des β Bromcarmins durch Einwirkung von Brom auf die 8-Methyl-2 . 6-dioxynaphtochinon-5-carbonsäure



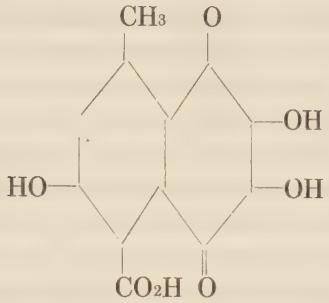
in der auch endgültig die Stellung der Hydroxyle durch Vergleich der Alkali- und Schwefelsäurefarben mit dem von Dimroth und Kerkovius[14]) dargestellten 2,6 und 2,7 Dioxynaphtochinon als 2,6 Stellung erwiesen ist.

Einen weiteren Fortschritt für die Kenntnis wenigstens eines Teils des Carminsäuremoleküls bedeutet die Entdeckung der Cochenillesäure durch Liebermann und Voswinkel[15]); sie entsteht aus der Carminsäure durch Oxydation mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung und ist, wie ihre Entdecker ausführlich beweisen, eine Kresoltricarbonsäure folgender Konstitution:

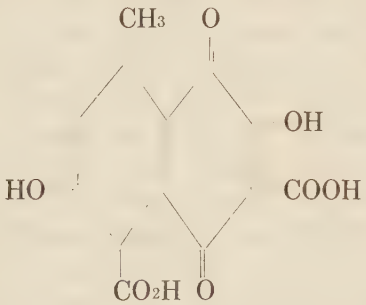


[12]) Ber. 30, 1736 (1897). [13]) Ber. 43, 1363 (1910).
[14]) B. Kerkovius, Inaugural-Dissertation München 1912.
[15]) Ber. 30. 688, 1731 (1897).

Erst in den letzten Jahren gelang es Dimroth[16]) durch zarten oxydativen Abbau zu grösseren Spaltstücken zu gelangen; er erhielt durch Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung das Carminazarin:



und daneben einen wahrscheinlich aliphatischen Körper von noch unbekannter Zusammensetzung; durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung ein gelbes Natriumsalz[17]) der 8-Methyl-2 . 6-dioxynaphtochinon-3 . 5-dicarbonsäure.



Da dasselbe ein Salz von complizierter Zusammensetzung war, gab seine Analyse zu irrigen Deutungen Anlaß, es gelang entgegen der früheren Mitteilung durch vorsichtige Behandlung des Natriumsalzes mit Salzsäure in der Kälte die freie Carbonsäure darzustellen, deren Analyse unzweifelhaft die obige Formel bestätigt; ausserdem konnte durch die Darstellung eines roten Trinatriumsalzes die Bruttoformel des gelben Natriumsalzes klar gestellt werden.

Zur Aufklärung des Aufbaus des Carminsäuremoleküls wurde verschiedentlich auch ein bei der Konstitutionsfrage sehr beliebtes und erfolgreiches Mittel benützt, die Zinkstaubdestil-

[16]) Ber. 42, 1612 (1909).
[17]) P. G. Weuringh, Inaugural-Dissertation München 1912.

lation. So destillierten Liebermann und van Dorp[18]) das Ruficoccin, das sie durch Erhitzen von Carmin mit conc. Schwefelsäure auf 130° darstellten, mit Zinkstaub und erhielten einen Kohlenwasserstoff, dessen Analyse am ehesten auf die Formel $C_{16}H_{12}$ stimmte, dessen Zusammensetzung aber wegen der geringen zu Gebot stehenden Menge nicht völlig sichergestellt werden konnte. Der Kohlenwasserstoff charakterisierte sich in seinem ganzen Verhalten als eine dem Anthracen nahestehende Verbindung; bei der Oxydation mit Chromsäure enstand ein dem Anthrachinon außerordentlich ähnliches Chinon, das jedoch wegen Materialmangels nicht analysiert werden konnte. Die Forscher waren der Ansicht, daß der Anthrachinonring erst als sekundäre Bildung durch die condensierende Wirkung der conc. Schwefelsäure auf die Carminsäure entstanden und nicht schon im Carminsäuremolekül selbst vorhanden sei. Damals waren kurz vorher die Synthesen der Rufigallussäure und des Rufiopins[19]) entdeckt worden und so lag der Gedanke nahe, daß das Ruficoccin (daher auch der Name) zur Carminsäure im gleichen Verhältnis stehe, wie das Rufiopin zur Opiansäure oder wie die Rufigallussäure zur Gallussäure. Später fand H. Fürth[20]), daß bei der Zinkstaubdestillation des Coccinins[21]), das durch Kalischmelze des Carmins entsteht, und auch aus Carmin selbst derselbe Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ sich bilde. Letzteres wurde von Liebermann[22]) bezweifelt. Die nähere Untersuchung der Fürth'schen Zinkstaubdestillation des Carminnacarats war auch trotz der mannigfachsten Versuchsvarianten stets von negativem Erfolg, es destillierte lediglich ein übelriechendes Oel über, aus dem nichts brauchbares isoliert werden konnte. Wesentlich besser gelangen Versuche mit kristallisierter Carminsäure selbst, und unter geeigneten Bedingungen konnte ein Destillat erhalten werden, das in seinen Eigenschaften mit dem des Ruficoccins übereinstimmt. Die Beschaffung einer für die nähere Untersuchung hinreichenden Menge gestaltet sich sehr mühsam, da die Destillation immer nur in kleinen Portionen von 2 gr vorgenommen werden kann, wenn die Ausbeute annähernd auf 5% der angewandten Carminsäure gebracht werden soll; es hat dies seinen Grund darin, daß die Carminsäure beim Erhitzen zum großen Teil verkohlt.

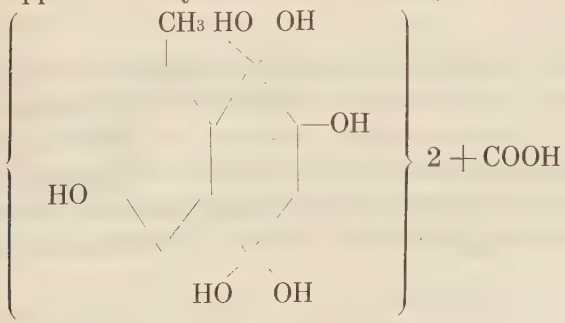
---

[18]) Ann. 163, 105 (1872). [19]) Ann. 162, 321 (1872). [20]) Ber. 16, 2169 (1883). [21]) Ann. 141, 340 (1867). [22]) Ber. 30, 1736 (1897).

Die sorgfältige Untersuchung des Destillats ergab, daß ein sehr schwer zu trennendes Gemenge von Kohlenwasserstoffen vorlag. Durch Trennung derselben und Oxydation wurden zwei Chinone erhalten, von denen das eine mit voller Sicherheit als Anthrachinon identifiziert werden konnte, während das zweite, das in so geringer Menge entstand, daß es nicht völlig rein erhalten werden konnte, in seinen Eigenschaften sehr grosse Aehnlichkeit mit α Methylanthrachinon zeigt. Es entsteht also bei der Zinkstaubdestillation der Carminsäure Anthracen und α Methylanthracen, vielleicht auch noch gemengt mit andern Homologen des Anthracens. Vor kurzem haben nun O. Fischer und Sapper[23]) gezeigt, dass Hydroxylderivate des α Methylanthrachinons bei der Destillation mit Zinkstaub die Methylgruppe leicht abspalten, so daß man ein kaum trennbares Gemisch von Anthracen und Methylanthracen erhält. Dieser Befund bietet eine gute Erklärung für die erhaltenen Resultate.

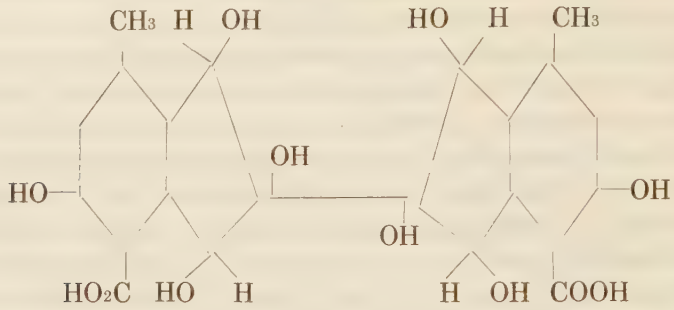
Welche Möglichkeiten bieten sich nun aus dem dargestellten Tatsachenmaterial für den Aufbau der Carminsäure? Nach den bis jetzt beigebrachten Analysen[24]) ist ihre empirische Formel mit großer Wahrscheinlichkeit $C_{22}H_{22}O_{13}$.

Die auf Grund der vorhandenen Spaltstücke aufgestellten Strukturbilder der Carminsäure hatten bis vor kurzem das eine gemeinsam, daß sich in ihnen das Carminsäuremolekül aus zwei gleichartigen Resten symmetrisch aufgebaut darbietet. Der Konstitutionsaufklärung des β Bromcarmins zufolge stellten v. Miller und Rhode[25]) eine Formel auf, welche die Carminsäure als ein verdoppeltes Methyloxynaphtochinon darstellt, das noch Carboxylgruppen und Hydratwasser enthält,

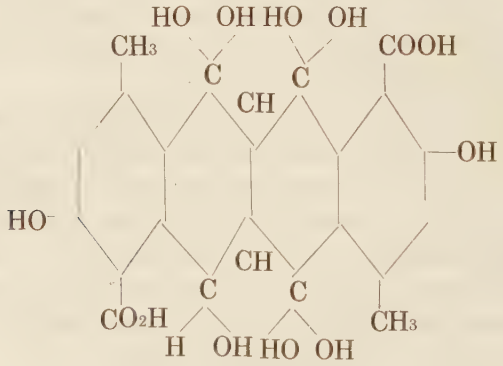


[23]) Journ. f. prakt. Chem. 83. 204 [1911].
[24]) Liebermann, Höring und Wiedermann Ber. 33, 149 (1900).
[25]) Ber. 26, 2655 (1893).

dagegen diskutiert Liebermann und Voswinkel[26]) auf Grund der Indonnatur des α Bromcarmins[27]) eine Bishydrindenformel,



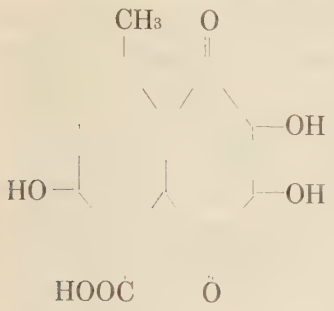
die heute jeder weiteren Erörterung erübrigt, nachdem für das β Bromcarmin die Konstitution eines Naphtalinderivats einwandfrei erwiesen ist. Daneben stellten sie eine Naphtacenformel[28]) von folgender Konstitution auf:



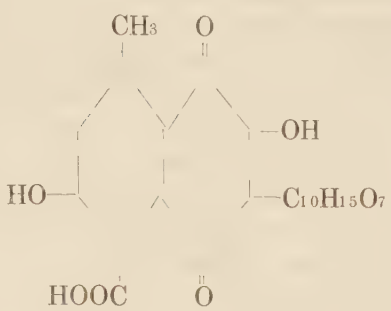
In ein neues Stadium trat die Carminsäurefrage infolge der Entdeckung des schon erwähnten Carminazarins[29]) durch Dimroth. In ihm war zum erstenmal ein wohl unveränderter größerer Teil des Carminsäuremoleküls vorhanden. Auf Grund hievon befürwortet Dimroth eine unsymmetrische Formulierung, indem er die Carminsäure als ein Carminazarin auffaßt, in

[26]) Ber. 30, 1738 (1897).
[27]) Ber. 26, 2651 (1893).
[28]) Ber. 37, 3344 (1904).
[29]) Ber. 42, 1612 (1909).

welchem an Stelle einer Hydroxylgruppe sich der Rest $C_{10}H_{15}O_7$ befindet:



Carminazarin.



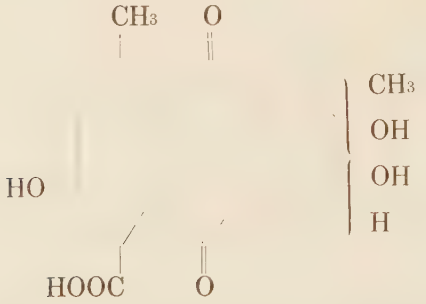
Carminsäure.

Dies war der Stand der Dinge, als es gelang, durch sorgfältige Ausarbeitung der Zinkstaubdestillation Anthracen nachzuweisen. Durch diese Tatsache und durch die Erfahrungen, die man bei der Zinkstaubdestillation anderer Anthrachinonfarbstoffe gemacht hat, ist die Wahrscheinlichkeit ausserordentlich gross geworden, daß das Carminsäuremolekül einen Anthracenkern enthält, und es ergibt sich bei der Prüfung der bisherigen Abbauprodukte kein greifbarer Gegenbeweis gegen diese Annahme. Einigermaßen befremdend erscheint nur die Tatsache, daß ein Anthrachinonderivat zu einem Naphtalinabkömmling abgebaut werden soll, allein schon Bamberger und Praetorius[30]) konnten durch Oxydation des Anthragallols in alkalischer Lösung mit Luft eine Oxy-α-naphtochinonessigsäure isolieren. Auch ist es vor kurzem gelungen, Purpurin zu einem Naphtochinonderivat[31]) abzubauen, die Versuche sind allerdings noch nicht zum Abschluß gelangt. Der einzige Mangel ist der bis jetzt noch nicht bekannte bromierende Abbau eines Anthrachinons zum Naphtalin.

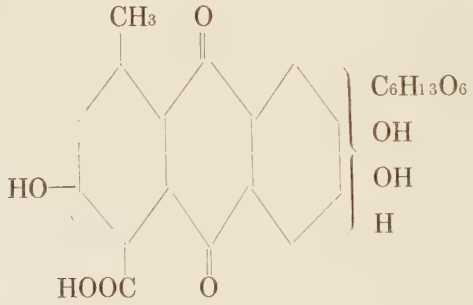
Eine starke Stütze dagegen bietet außer der Zinkstaubdestillation das Coccinon[32]), das Dimroth und Kerkovius durch Oxydation des Coccinins[33]) erhielten, welches bekanntlich durch

[30]) Monatshefte 22, 587 [1901].
[31]) Unveröffentlichte Privatmitteilung.
[32]) Kerkovius, Inauguraldissertation München 1912.
[33]) Hlasiwetz u. Grabowsky, Ann. 141, 340 (1867).

Kalischmelze des Carmins entsteht. Für dieses bleibt nach seinem ganzen Verhalten und seiner Analyse kaum eine andere Formulierung übrig als die einer Dimethyltrioxyanthrachinoncarbonsäure:



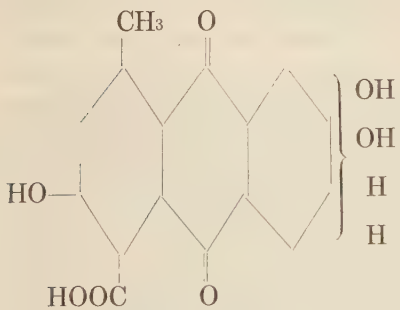
Für die Carminsäure ließe sich dann, wenn man ihre empirische Formel mit derjenigen des Coccinons vergleicht, eine Konstitutionsformel aufstellen, die sich vom Coccinon dadurch unterscheidet, dass sie an Stelle eines Methyls einen Rest $C_6H_{13}O_6$ enthält.



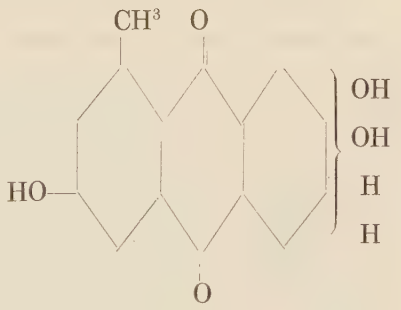
Ausgehend von der Erwägung, daß die Carminsäure in die Reihe der Anthrachinonfarbstoffe zu rechnen sei, wurde das Ruficoccin[34]) Liebermann's und van Dorp's näher untersucht, aus dessen Analysen man ja ganz gut die Werte eines Dimethyltetraoxyanthrachinons herausrechnen konnte. Das Ruficoccin ist ein roter Farbstoff, der durch Erhitzen von Carmin mit concentr. Schwefelsäure auf 130° entsteht, der jedoch nicht kristallisiert erhalten werden konnte und dessen Einheitlichkeit

[34]) Ann. 163, 105 (1872).

infolgedessen wohl einige Zweifel entgegengebracht werden dürfen. Gelegentlich einer Versuchsreihe durch Aenderung der Versuchsbedingungen für die Ruficoccindarstellung direkt zu einem kristallisierten Derivat der Carminsäure zu gelangen, wurde die Beobachtung gemacht, daß sich Carminsäure auf ganz einfache Weise aufspalten läßt. Wenn man nämlich anstatt mit wasserfreier Schwefelsäure mit einem Gemisch von gleichen Volumteilen Schwefelsäure und Wasser einige Zeit erhitzt, so resultiert einerseits eine farblose Substanz, andererseits eine prächtig kristallisierende Verbindung $C_{16}H_{10}O_7$, die nach ihren Eigenschaften vermutlich eine Methyltrioxyanthrachinoncarbonsäure (I) ist, wenn man die Anthrachinonstruktur der Carminsäure dabei zur Voraussetzung macht. Beim Erhitzen mit Wasser über 200° verliert sie ihre Carboxylgruppe und man erhält eine prachtvoll kristallisierende Substanz, deren Analysen auf das verlangte Methyltrioxyanthrachinon (II) stimmen.



I.



II.

Wenn nun nach dem eben Gesagten der im Carminsäuremolekül vorhandene aromatische Teil eine Methyltrioxyanthrachinoncarbonsäure ist, welcher Art kann dann der noch übrigbleibende Rest $C_6H_{12}O_6$ sein? Anhaltspunkte hiefür bietet die Isolierung eines aliphatischen Körpers bei der Darstellung des Carminazarins,[35]) dessen Untersuchung noch aussteht, ebenso der bei der Schwefelsäurespaltung erhaltene farblose Körper. Einen weiteren Beweis für eine nicht durchaus aromatische Struktur liefern die Eigenschaften der Acetylderivate der Car-

[35]) Ber. 42, 1612 (1909).

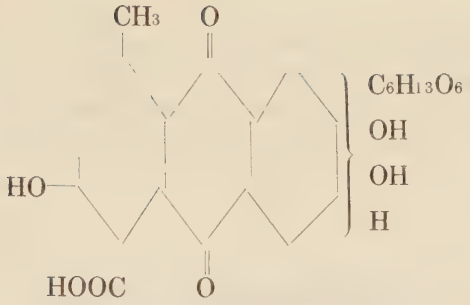
minsäure. Verseift man nämlich die Octoacetylcarminsäure, deren Analyse sorgfältig nachgeprüft wurde, so findet man, daß sich die Verseifung in zwei deutlich charakterisierbaren Stufen vollzieht. Wenn man nämlich die Acetylcarminsäure mit verdünnter Kalilauge verreibt, so geht dieselbe allmählich mit violetter Farbe in Lösung. Säuert man nun an, so erhält man einen in Wasser unlöslichen Körper, der in seinen Farbeigenschaften große Aehnlichkeit mit Carminsäure zeigt, jedoch durch die Löslichkeitsverhältnisse prinzipiell von ihr verschieden ist. Dieser Körper ist sehr schwierig kristallisiert zu bekommen und liefert infolgedessen bei der Acetylbestimmung keine übereinstimmenden Werte. Denn es ist ganz begreiflich, daß die Verseifungsgeschwindigkeit der aliphatischen Hydroxyle unter den angewandten Bedingungen nicht den Wert Null, sondern einen endlichen Wert besitzt und infolgedessen ein Gemisch entsteht, das bei dem schlechten Kristallisationsvermögen der Carminsäurederivate eben nicht zu trennen ist.

Da diese Ergebnisse nicht befriedigend waren, wurde unter dem Gesichtspunkte, daß analog der Verseifung auch die Acetylierung in zwei Stufen verlaufen müsse, die Carminsäure ohne Zusatz eines Kondensationsmittels mit Essigsäureanhydrid behandelt. In der Tat entsteht ein rotes Acetylprodukt, das mit Kaliumacetat ein schön kristallisierendes Salz liefert und bei der weiteren Acetylierung das Octoacetylprodukt gibt. Da aber die Kaliumbestimmung auf eine einfache Formel sich nicht deuten läßt, wie dies ja auch bei andern Körpern dieser Gruppe der Fall war[36]), so wurde von einer Acetylbestimmung Abstand genommen. Jedenfalls aber geht aus diesen Versuchen hervor, daß es sich um zwei verschiedene Arten von Hydroxylgruppen im Carminsäuremolekül handelt und es bleibt dann nur die Annahme übrig, daß der Rest $C_6H_{12}O_6$ aliphatischer Natur sei.

Die wahrscheinlichste Formulierung der Carminsäure ist demnach die folgende:

---

[36]) S. Experm. Teil Na salz der Methyldioxynaphtochinondicarbonsäure; ferner Na salz der Laccainsäure (Goldschmidt, Inauguraldissertation München 1912), K salz des Monobromcoccins (Scheurer, Inauguraldissertation München 1912).



allerdings bedarf sie zum einwandfreien Beweis noch weiterer Versuche.

Mit der Carminsäure als Anthrachinonfarbstoff ist somit zum erstenmal, soweit uns bekannt ist, nachgewiesen, daß das Anthracen nicht nur im pflanzlichen, sondern auch im tierischen Organismus vorkommt, denn die Konstitutionsfrage des roten Krebsfarbstoffs, der Alizarin[37]) enthalten soll, ist noch nicht aufgeklärt.

Anmerkung: Physiologisches Interesse bietet die Notiz Siebenrocks*), daß die Knochen von Lacerta atlantica, welche nach Professor O. Simonys Mitteilungen hauptsächlich von Cochenilleläusen lebt, schön carminrot gefärbt sind. Auf Grund dieser Mitteilung wurde durch Versuche im zool. Institut München, die von Herrn Hans Krieg ausgeführt wurden, folgendes festgestellt: Das Knochengerüst von Rana esculenta zeigt bei mehrmaliger Injektion von Carminsäurelösung in die Lymphbahn eine deutliche Rosafärbung. Die gleiche Wirkung wird hervorgebracht, wenn man die Lösung wiederholt per os eingibt. Vielleicht läßt sich diese Methode, die ihre Wirksamkeit dem Kalkgehalt des Knochengerüsts verdankt, für selektive Färbung bei zool. Präparaten verwenden.

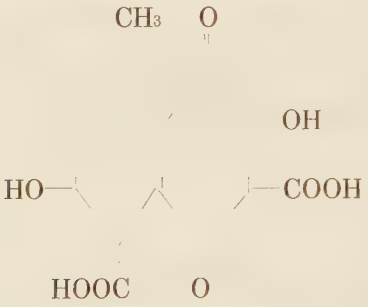
---

[37]) F. Kornfeld: Chem. Ztg. 37, 71 [1913].

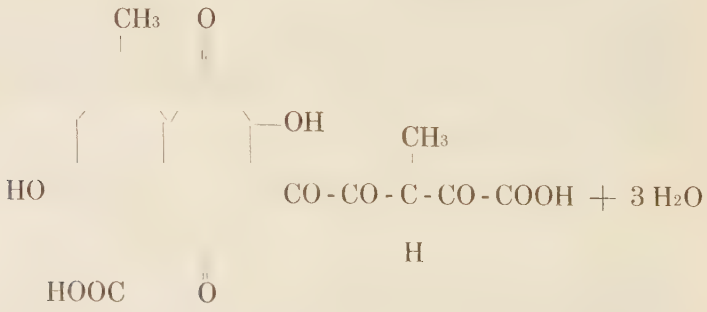
*) (Sitzungsbericht der k. Akademie der Wissenschaften Wien 1894. Math. Naturwissenschaftl. Klasse [103 I 1894]: Das Skelett der Lacerta Simonyi und der Lacertidenfamilie überhaupt von Friedr. Siebenrock.)

Experimenteller Teil.

8-Methyl-2,6-dioxy-1,4-naphtochinon-3,5-dicarbonsäure.



Als Ausgangsmaterial dient das gelbe Natriumsalz, welches Weuringh[38]) durch Oxydation der Carminsäure in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd erhielt. Er erteilte demselben nach den Resultaten seiner Analysen die Formel $C_{18}H_{16}O_{14}Na_2$ und betrachtete es als Natriumsalz einer Oxydationssäure von der Konstitution:



[38]) P. G. Weuringh, Inaugural-Dissertation München 1912.

Nachdem es nun im folgenden gelungen ist, die freie Säure zu isolieren und als eine 8-Methyl-2,6-dioxy-1,4-naphtochinon-3,5-dicarbonsäure zu charakterisieren, muß die Weuringhsche Formel $C_{18}H_{16}O_{14}Na_2$ abgeändert werden in die mit den Analysen ebenfalls zu vereinbarende Formel $C_{26}H_{23}O_{21}Na_3$ eines übersauren, aus zwei Molekülen Methyldioxynaphtochinondicarbonsäure bestehenden Natriumsalzes, das 5 Moleküle Kristallwasser enthält.

Das durch wiederholtes Lösen und Fällen mit Essigsäure gereinigte Natriumsalz wird mit auf 0° abgekühlter verdünnter Salzsäure sorgfältig in einer gekühlten Achatreibschale verrieben, dann saugt man ab, wäscht mit wenig Salzsäure nach und trocknet im Exsiccator. Die ausgeschiedene Säure enthält meist noch etwas Natriumsalz und wird zur Trennung mit viel kaltem, trockenem Essigester digeriert. Beim Verdunsten im Schwefelsäureexsiccator hinterbleibt die Säure aschefrei als feinkristallines, hellgelbes Pulver. Zur Analyse wurde sie im Vacuum der Quecksilberpumpe zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,2331 g gaben 0,4573 g CO_2 und 0,0734 g H_2O
II. 0,2333 g „ 0,4576 g CO_2 „ 0,0618 g H_2O

Ber. für $C_{13}H_8O_8$:		Gef.	
		I.	II.
%C:	53,41	53,50	53,52
%H:	2,76	3,52	2,96

Die Substanz ist sehr hygroskopisch; sie zeigte allein beim Umfüllen eine Gewichtszunahme von über 2%; daraus erklärt sich der Fehler der ersten Analyse.

Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, aus der gesättigten Lösung scheidet sie sich auf Zusatz von Salzsäure wieder aus; sie löst sich reichlich in Alkohol und Aceton, schwer in Aether und Gasolin. Man erhält sie in hübschen gelben Nadeln, wenn man sie in einer Mischung von Aether mit wenig Aceton löst und unter starkem Reiben Gasolin bis zur Trübung zugibt.

In kleinen Mengen läßt sich die freie Säure auch rein darstellen, indem man das Natriumsalz in verdünnter Kaliumcarbonatlösung löst und in ein gekühltes Gemisch von gleichen Teilen verdünnter und concentrierter Salzsäure eingießt. Beim Erhitzen zersetzt sich die Säure ohne zu schmelzen; erhitzt man

die wässrige Lösung, so spaltet sich Kohlensäure ab und es entsteht 8-Methyl-2,6-dioxy-1,4-naphtochinon-5-carbonsäure[39]).

Oxydiert man die Säure in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat so erhält man Carminazarin[40]).

Trinatriumsalz.

Die Säure wie das saure Natriumsalz lösen sich in Natronlauge oder Natriumcarbonat mit tiefroter Farbe. 0,5 g saures Natriumsalz werden mit 20 ccm $\frac{n}{10}$ Natronlauge[41]) übergossen und geschüttelt. Das Filtrat wird gelinde erwärmt und dann etwa das gleiche Volumen warmen 96% Alkohols zugegeben. Beim Abkühlen und Reiben kristallisieren schöne, lange, orangerote Nadeln aus, die in Wasser leicht löslich sind mit roter Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge etwas blaustichiger wird. Auf Zusatz von Essigsäure wird die Lösung gelb und scheidet wieder die Kristalle des sauren Natriumsalzes ab. Beim Umkristallisieren in wässrigem Alkohol ergeben sich insofern Schwierigkeiten, als das Salz hydrolytisch gespalten wird. Die Analysensubstanz wurde daher direkt nach der Darstellung mit wässrigem Alkohol gründlich gewaschen, zwischen gehärtetem Filtrierpapier abgepreßt und dann im Exsiccator über Kaliumhydroxyd getrocknet.

0,1990 g gaben 0,2625 g CO_2 und 0,0522 g H_2O
0,2981 g „ 0,1505 g Na_2SO_4

Ber. für $C_{13}H_5O_8Na_3 + 4\,H_2O$		Gef.
% C	36,26	35,98
% H	3,05	2,94
% Na	16,07	16,37

Einwirkung von Brom auf die 8-Methyl-2,6-dioxy-1,4-naphtochinon-5-carbonsäure.

Während Brom bei Gegenwart von Wasser zugleich oxydierend wirkt und das Molekül bis zum α Bromcarmin abbaut,

[39]) Weuringh, Inaugural-Dissertation München 1912.
[40]) Dimroth: Ber. 42, 1621 [1909].
[41]) 0,74 g verbrauchten zur Lösung 30 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH, was der theoretisch geforderten Menge entspricht.

substituiert das Halogen in Eisessiglösung nur ein Atom Wasserstoff.

0,5 g Säure werden in 3 ccm wasserfreiem Eisessig suspendiert und bei 40° ein Ueberschuss von Brom, ca. 15 Tropfen, zugegeben. Die Säure löst sich zunächst auf, kurz darauf erstarrt die Lösung zu einem Brei von gelben Nädelchen. Man saugt diese ab, wäscht mit Eisessig nach und kristallisiert um, indem man sie in warmem Wasser löst und Salzsäure zusetzt. Beim Erkalten kristallisiert die Monobrommethyldioxynaphtochinoncarbonsäure in schönen gelben, aus Nadeln bestehenden, sternförmig angeordneten Aggregaten. Der Schmelzpunkt liegt bei 240—244°.

Ueber Phosphorpentoxyd im Vacuum der Quecksilberpumpe getrocknet, ergab die Substanz folgende Werte:

0,2148 g gaben 0,3492 g CO_2 und 0,0410 g H_2O
0,2274 g „ 0,1300 Ag. Br.

Ber. für $C_{12}H_7O_6Br$		Gef.
% C	44,03	44,33
% H	2,16	2,14
% Br	24,45	24,33

Die Säure ist in kaltem Wasser mäßig, in heißem Wasser leicht löslich mit rotgelber Farbe; die Farbe der alkalischen Lösung ist reiner und etwas blaustichiger als bei der bromfreien Säure. Mit Bicarbonat bildet sich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung ein schwerlösliches Natriumsalz.

Versetzt man die wässrige Lösung der gebromten Säure mit Bromwasser, so fällt sofort farbloses α Bromcarmin aus. Bromiert man dagegen die Monobromdioxynaphtochinoncarbonsäure in methylalkoholischer Lösung weiter, so gelangt man in fast quantitativer Ausbeute zum β Bromcarmin.

0,4 gr Monobromcarbonsäure löst man in wasserfreiem Methylalkohol, gibt dazu in der Kälte einen erheblichen Ueberschuß an Brom und läßt über Nacht stehen. Dann verdunstet man das Lösungsmittel und das überschüssige Brom völlig im Exsiccator, reibt den kristallinischen Rückstand mit Wasser an, saugt ab und wäscht mit Wasser nach. Das β Bromcarmin bleibt ungelöst, man kristallisiert es durch Auflösen in Aceton und Ausspritzen mit Wasser um. Die charakteristische Kristallform, der bei 238° liegende Schmelzpunkt und das unlösliche Natriumsalz stellen die Identität mit β Bromcarmin sicher.

Zinkstaubdestillation der Carminsäure.

Versuche mit Carminnacarat führten weder bei der Zinkstaubdestillation bei gewöhnlichem Druck und im Wasserstoffstrom, noch bei der Destillation bei vermindertem Druck bis zu 12 mm Quecksilber zu irgendwelchen Erfolgen. Es schied sich dabei am Rohrende immer nur eine kleine Menge eines übelriechenden Oeles ab, aus welchem der Kohlenwasserstoff nicht isoliert werden konnte. Nach mannigfachen Versuchen mit reiner Carminsäure ergab folgende Methode die beste Ausbeute:

10 g Carminsäure wurden in 25 ccm heißen Wassers gelöst und diese Lösung mit 500 g Zinkstaub sorgfältig in der Reibschale verrieben. Von dem bei 110° getrockneten Gemisch wurden je 100 g feingepulvert mit 250 g frischem Zinkstaub vermengt in ein weites Verbrennungsrohr gefüllt, weitere 50 g frischen Zinkstaubs vorgelegt, und an beiden Seiten mit lockeren Glaswollpfropfen verschlossen. Nachdem durch sorgfältiges Klopfen für einen genügend weiten Kanal gesorgt war, wurde zuerst der vorgelegte Zinkstaub, hierauf das Gemisch in einem mäßig starken Wasserstoffstrom ziemlich rasch bis zur Dunkelrotglut erhitzt, wobei dann der Kohlenwasserstoff durch Verstärkung des Wasserstoffstroms in eine durch Vorstoß luftdicht mit dem Rohre verbundene Saugflasche getrieben wurde; zwei weitere Waschflaschen mit wenig Benzol dienten zum Auffangen des etwa nicht kondensierten Kohlenwasserstoffs. Der Kohlenwasserstoff verdichtet sich am Ende des Rohrs als gelblicher Tropfen, der bald zum Teil kristallinisch erstarrt, geringe Mengen sammeln sich in Form eines gelben Mehles in der Vorlage.

Das Destillat ist ein Gemenge verschiedener Substanzen und es scheint, daß die einzelnen Destillationen in der Zusammensetzung häufig von einander abweichen. Die Ausbeute ist schwankend und beträgt durchschnittlich 5% der angewandten Carminsäure. Zur Trennung wurde das Destillat zunächst mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Methylalkohol ausgekocht und nach dem Erkalten abgesaugt.

Die methylalkoholische Lösung enthält außer riechenden und öligen Bestandteilen eine gewisse Menge α Methylanthracen, das aber nicht im Zustand völliger Reinheit erhalten werden konnte. Durch Zusatz von Styphninsäure wurde dasselbe als Styphnat ausgeschieden, das umkristallisiert und dann mit Ammoniak zerlegt wurde. Der noch unreine Kohlenwasserstoff wurde in

Eisessiglösung mit Chromsäure bei Wasserbadtemperatur oxydiert, das α Methylanthrachinon durch Lösen in Natriumhydrosulfit und Wiederausfällen gereinigt und sodann mehrfach aus Eisessig umkristallisiert. Der Schmelzpunkt steigt dabei bis 165°, während reines α Methylanthrachinon bei 170—171° schmilzt. Die Farbe des Präparats war durch geringe Verunreinigung matt strohgelb. Höchst charakteristisch aber ist die Kristallform, zu ährenförmigen Aggregaten vereinigte Nädelchen, die jede Verwechslung mit einer andern Substanz wohl völlig ausschließen.

Der im Methylalkohol schwer lösliche Teil des Destillats wurde durch mehrfache Kristallisation aus Alkohol und Sublimation gereinigt, wobei der Schmelzpunkt allmählich auf 194 bis 196° stieg. Da anscheinend immer noch ein Gemenge vorlag, wurde der Kohlenwasserstoff mit Chromsäure zum Chinon oxydiert, dasselbe durch Auskochen und Sodalösung sowie durch mehrfache Krystallisation und Sublimation gereinigt und so schliesslich reines Anthrachinon erhalten. Dieses Präparat schmolz an demselben Thermometer ganz gleichzeitig mit reinem Anthrachinon bei 278°, die Mischprobe schmolz bei derselben Temperatur; Kristallform und das Verhalten gegen Natriumhydrosulfit stimmten mit Anthrachinon überein. Schließlich konnte auch durch Analyse — ausgeführt von Herrn Heinze nach der mikrochemischen Methode von Pregl — die Identität bestätigt werden.

3,786 mg gaben 11,27 mg CO_2 und 1,30 mg H_2O
4,378 mg „ 13,01 mg CO_2 „ 1,58 mg H_2O

Ber. für $C_{14}H_8O_2$:		Gefunden:	
%C	80,75	81,18	81,05
%H	3,87	3,84	4,03

Darstellung eines neuen Spaltstücks der Carminsäure.

Je 5 g Carminsäure werden in 30 ccm heißem Wasser gelöst und 30 ccm concentr. Schwefelsäure zugegeben. Die Lösung wird unter Rückfluss 12 Minuten lang in schwachem Kochen erhalten, wobei starkes Schäumen eintritt und ein dunkelbraunes Pulver ausfällt. Das Gemisch wird in etwa 300 ccm heißes Wasser eingetragen, heiß abgesaugt und bis zum völligen Verschwinden der Schwefelsäure mit Wasser aus-

gewaschen. Auf dem Wasserbad getrocknet beträgt die Ausbeute an braunschwarzem Pulver 4,2 g.

Der braune Körper wird staubfein gepulvert und mit vier Volumteilen gereinigtem Seesand vermischt einige Tage lang im Soxhlet mit Aether und darauf erschöpfend mit Essigester extrahiert. Bei der Extraktion mit Aether erhält man nach Abdampfen des Aethers kleine rote Kriställchen, die sich fest an die Kolbenwand ansetzen und mit einem Spatel entfernt werden. Durch Umkristallisieren in 70 Gewichtsteilen Aethylalkohol und 15 Gewichtsteilen Wasser erhält man bei langsamem Abkühlen den roten Körper analysenrein in prächtigen Nadeln mit lebhaftem Oberflächenglanz. Aus dem Essigester erhält man beim Eindunsten ein dunkelgefärbtes Produkt, das aber ebenfalls durch mehrmaliges Umkristallisieren aus ca. 80%igem Alkohol rein erhalten werden kann. Ausbeute an rotem Körper reichlich 10% der angewandten Carminsäure.

Der Körper ist beinahe unlöslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Aether und Essigester, leichter in wässrigem Alkohol. Die Lösungen zeigen alle gelbgrüne Fluoreszenz, am stärksten die aetherische, weniger die alkoholische Lösung. Ferner löst er sich in Bikarbonat; die Farbe der Sodalösung ist wie diejenige, welche Carminsäure in wässriger Lösung zeigt, in Natronlauge himbeerrot, in concentr. Schwefelsäure etwas blaustichiger als Fuchsin, während bei Borsäurezusatz der Blaustich etwas zurückgeht. Beim Erhitzen schmilzt der Körper über 305° und sublimiert von 290° ab in schönen hellroten Nadeln unter Hinterlassung von viel Kohle. Sublimationsversuche im Vacuum erwiesen sich auch nicht günstiger. Die Schwefelsäure- und Schwefelsäureborsäurefarbe des Sublimats ist viel blauer, als die des ursprünglichen Körpers und identisch mit den Farben des Decarboxykörpers.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Hochvacuum der Quecksilberpumpe getrocknet, sie ergab bei der Verbrennung mit Bleichromat folgende Werte:

I. 0,1750 g gaben 0,3912 g CO_2 und 0,0476 g H_2O
II. 0,2194 g „ 0,4895 g CO_2 „ 0,0601 g H_2O

Ber. für $C_{16}H_{10}O_7$: 61,13% C, 3,21% H
Gef. I.: 60,97% C, 3,04% H
II.: 60,85% C, 3,06% H.

Kohlensäureabspaltung aus der Methyltrioxyantrachinoncarbonsäure.

1 g der rohen Methyltrioxyantrachinoncarbonsäure wird im Rohr mit 25 ccm Wasser 10 Stunden lang auf 230—240° im Schüttelofen erhitzt. Es bilden sich im Rohr schöne gelbbraune Nadeln, die sich aus Nitrobenzol in prächtige ziegelrote Nadeln umkristallisieren lassen. Das Wasser enthält Kohlensäure. Die gründlich mit trockenem Aether nachgewaschene Substanz wurde bei 100° im Hochvacuum getrocknet und blieb bei mehreren Wägungen konstant, nahm aber beim Trocknen bei 135° wiederum ab.

I. 0,2073 g gaben 0,5029 g CO_2 und 0,0611 g H_2O
II. 0,1743 g „ 0,4222 g CO_2 „ 0,0530 g H_2O

Ber. für $C_{15}H_{10}O_5$:		Gefunden:	
		I.	II.
% C	66,64	66,07	66,02
% H	3,73	3,29	3,40

Die Substanz wurde hierauf ein zweites Mal 10 Stunden lang auf 230—240° im Schüttelofen erhitzt, wobei sich beim Oeffnen des Rohrs abermals Kohlensäure nachweisen ließ, ein Beweis, daß bei der ersteren Substanz noch unveränderte Carbonsäure vorhanden war, die sich auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht fortschaffen ließ. Der zweimal im Rohr erhitzte Körper wurde aus Eisessig umkristallisiert und mit Aether nachgewaschen; er kristallisierte in einem Gemisch von langen, derben, dunkelbraunen Nadeln und kleinen, gelbbraunen, fächerartig angeordneten Kriställchen, die sich jedoch in der Schwefelsäurefarbe völlig identisch mit den dunklen Nadeln erwiesen. Zur Analyse wurde bei 135° im Vacuum der Quecksilberpumpe getrocknet und mit Bleichromat verbrannt.

I. 0,2106 g gaben 0,5130 g CO_2 und 0,0647 g H_2O
II. 0,2160 g „ 0,5260 g CO_2 „ 0,0651 g H_2O

Ber. für $C_{15}H_{10}O_5$:		Gefunden:	
% C	66,64	66,44	66,43
% H	3,73	3,44	3,37

Nach dem Verbrennen verblieb im Schiffchen eine geringe Menge Asche, die bei der Analyse in Rechnung gezogen wurde.

Das Methyltrioxyanthrachinon schmilzt ebenfalls über 300° und hat ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Carbonsäure. Die Lösungen fluoreszieren ebenfalls stark grünlichgelb. In Natronlauge zeigt es dieselbe purpurrote Farbe wie Decarboxycoccinon, in concentr. Schwefelsäure löst es sich purpurrot bis purpurviolett, durch Borsäurezusatz verändert es sich kaum.

Um das Färbevermögen des Methyltrioxyanthrachinons zu prüfen und einen etwaigen Schluss auf die Stellung der Hydroxyle zu ziehen, wurden Vergleichsausfärbungen mit Chinizarin und mit Xanthopurpurin gemacht. Die Ausfärbung erwies sich weder mit der des Chinizarins, noch mit der des Xanthopurpurins identisch; näher stand sie der des Xanthopurpurins vor allem durch ihr Verhalten auch etwas auf ungebeizte Baumwolle zu ziehen, während Chinizarin die ungebeizte Baumwolle gar nicht anfärbt.

Acetylverbindung der Methyltrioxyanthrachinoncarbonsäure.

1,5 g Methyltrioxyanthrachinoncarbonsäure wurden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und unter Kühlung mit 10 Tropfen concentr. Schwefelsänre versetzt. Nach 24stündigem Stehen wurde die Lösung auf 100 g Eis gegossen und kräftig geschüttelt. Die Acetylverbindung scheidet sich in Form eines gelben Pulvers aus, das abgesaugt und gründlich mit Wasser nachgewaschen wurde. Der im Exsiccator vollständig getrocknete Körper kristallisiert aus viel heißem, trockenem Benzol in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 211°. Der Körper rötet sich beim Erhitzen schon bei 170° unter teilweiser Verseifung. Beim Trocknen des umkristallisierten Körpers im Exsiccator färbte sich die Substanz an der Oberfläche orange; diese teilweise Verseifung konnte trotz mannigfacher Versuche nicht verhindert werden und so mußte vorläufig von einer Analyse abgesehen werden.

Bildung eines farblosen Körpers bei der Schwefelsäurespaltung der Carminsäure.

Beim Umkristallisieren der unreinen Methyltrioxyanthrachinoncarbonsäure, die durch erschöpfende Essigesterextraktion des dunkelbraunen Pulvers erhalten wurde, trübte sich bei

einem Versuche die gesättigte Lösung in 80%igem Alkohol nach dreistündigem Stehen im Kühlraum. Beim Absaugen hinterblieb auf dem Filter ein weißes Pulver, das mit wenig Alkohol nachgewaschen wurde. Der Körper ist sehr leicht löslich in Aether und Chloroform, löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser; er zeigt salbenartige Konsistenz und erscheint unterm Mikroskop in winzigen Kriställchen.

Andererseits wird derselbe farblose Körper erhalten, wenn man bei der Schwefelsäurespaltung das schwefelsaure Filtrat und erste Waschwasser des dunkelbraunen Pulvers mit Aether ausschüttelt. Der Aether färbt sich hellrot an und wird vom Farbstoff durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge befreit. Beim Abdunsten hinterbleibt wenig des oben erwähnten farblosen Körpers, der in wässriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin nach einigem Stehen schöne Nädelchen bildet.

Das dunkelbraune Pulver wurde nach erschöpfender Essigesterextraktion weiterhin mit Alkohol extrahiert. Der Alkohol färbt sich tief dunkelrot an und hinterläßt nach dem Abdampfen ein schwarzes Pulver mit grünem Oberflächenschimmer. Kocht man dieses Pulver mit Wasser aus, so erhält man beim Eindampfen des Wassers im Vacuum farblose Nädelchen, die unterm Mikroskop fächerartig gruppiert erscheinen.

Acetylbestimmung der Acetylcarminsäure.

Gelbe Acetylcarminsäure, die man dadurch erhält, daß man Carminsäure mit der 10fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen concentr. Schwefelsäure über Nacht stehen läßt und die braungelbe Lösung auf Eiswasser gießt, wurde für die Acetylbestimmung aus ca. 95%igem Methylalkohol umkristallisiert und im Vacuum der Quecksilberpumpe bei 100° getrocknet.

Die Acetylbestimmung geschah in der Weise[42]), daß eine gewogene Menge mit kohlensäurefreier Natronlauge in Wasserstoffathmosphäre in der Wärme verseift und nach Uebersättigen mit Phosphorsäure die Essigsäure mit Wasserdampf abdestilliert und mit $\frac{n}{10}$ Barytwasser titriert wurde.

[42]) Dimroth, Ber. 43, 1393 (1910).

I. 0,7103 g verbrauchten 68,66 ccm $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$

II. 0,2232 g „ 21,31 ccm $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$

Berechnet für $C_{22}H_{14}O_5(CH_3 . COO)_8$	Gefunden
I. 68,46 ccm	68,66 ccm $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$
II. 21,51 ccm	21,31 ccm $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$

Partielle Verseifung der Octoacetylcarminsäure.

0,83 g (1 Mol) Octoacetylcarminsäure wurde in der Reibschale sorgfältig mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge (10 Mol) verrieben, bis alles mit stumpfer, violettroter Farbe in Lösung ging. Hierauf ließ man kurze Zeit stehen, bis eine Probe beim Ansäuern mit verd. Salzsäure nicht mehr orangefarbige, sondern rein rote Flocken fallen ließ. Die violette Lösung wurde unter starkem Rühren in gekühlte verd. Salzsäure eingetragen, wobei der rote Körper in feinen Flocken ausgefällt wurde. Man ließ absitzen, filtrierte durch ein gehärtetes Filter, wusch mit Wasser nach und trocknete im Exsiccator. Das Halbacetyl ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton Eisessig; Kristallisationsversuche mit den mannigfachsten Lösungsmitteln blieben ohne Erfolg, einmal gelang es in kleiner Menge das Halbacetyl aus 80%igem Alkohol kristallisiert zu erhalten. Zur Analyse wurde es in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt, es konnten jedoch keine übereinstimmenden Werte erhalten werden.

Partielle Acetylierung der Carminsäure.

4 g reine Carminsäure werden mit 40 ccm Essigsäureanhydrid 15 Minuten lang ohne Zugabe eines Kondensationsmittels am Rückflusskühler gekocht. Die dunkelrote Lösung wird abgekühlt und in einer Pulverflasche mit Wasser geschüttelt, wodurch die rote Acetylcarminsäure erstarrt. Man saugt ab, wäscht gründlich mit Wasser aus und trocknet im Exsiccator. Ausbeute 4,6 g.

Der rote Körper zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das oben beschriebene Halbacetyl und konnte nur als Kaliumsalz kristallisiert erhalten werden.

Kaliumsalz der roten Halbacetylcarminsäure.

3 g rote Acetylcarminsäure werden in 25 ccm Sprit gelöst und die heiße Lösung mit 0,5 g Kaliumacetat in 5 ccm Sprit versetzt. Bei langsamem Erkalten kristallisiert ein rotes Kaliumsalz in hübschen Nädelchen aus. Man saugt ab, wäscht mit wenig Sprit nach und trocknet bei 80° im Vacuum der Quecksilberpumpe.

0,3278 g gaben 0,0222 g K_2SO_4 = 3,04% K

Ber. für $C_{22}H_{17}O_{13}(CH_3 . CO)_4 K$ = 7,93% K

für $C_{22}H_{17}O_{13}(CH_3 . CO)_4$ | $C_{22}H_{18}O_{13}(CH_3 . CO)_4$ } K = 2,86% K

Da somit das Kaliumsalz sich nicht als einfaches Salz deuten läßt, wurde von einer Acetylbestimmung abgesehen.

Anhang.

Nicht abgeschlossene Versuche.

Einwirkung von N_2O_4 auf Carminsäure.

Reine Carminsäure wurde mit Eisessig angefeuchtet und mit einer 15%igen Lösung von N_2O_4 in Eisessig verrieben. Bei einigen Versuchen gelang es, gelbbraune Kristalle zu erhalten, die aber noch immer mit Carminsäurekristallen vermischt waren. Bei längerer Einwirkung des N_2O_4 ging die Carminsäure dunkelbraun in Lösung. Bei der Reduktion mit SO_2 bildeten sich ziegelrote Flocken. Versetzt man die dunkelbraune Eisessiglösung mit Aether, so fällt ein gelbrotes Pulver aus, das in conc. Schwefelsäure mit Borsäurezusatz dasselbe Spektrum wie Carminsäure zeigt. Das gelbe Pulver ist in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Essigester, Eisessig spielend löslich, unlöslich in Benzol. Kristallisationsversuche mit den mannigfachsten Lösungsmitteln schlugen fehl. Das Calciumsalz ist vielleicht faßbar.

Bromierung der Carminsäure in Methylalkohol.

2 g Carminsäure werden suspendiert in 6 ccm Methylalkohol, schwach erwärmt und mit 2 ccm Brom in 8 ccm Methylalkohol versetzt. Unter starker Erwärmung und Bromwasserstoffbildung tritt momentan Lösung ein. Zu der warmen gelbroten Lösung gibt man 10 ccm Bromwasserstoffsäure (1,78), worauf sie sich rot färbt und beim Abkühlen hellrote Kristalle abscheidet. Durch Kühlen mit Eis vermehrt sich die Abscheidung. Man saugt ab und wäscht mit Methylalkohol nach. Ausbeute 1,2 g.

Der rote Körper ist schwer löslich in Eisessig und in absolutem Alkohol, mässig löslich in 80%iger Essigsäure; umkristallisieren läßt er sich am besten aus 80%igem Alkohol. Seine Schwefelsäurefarbe ist der der Carminsäure ganz ähnlich, nur etwas blaustichig. Die Absorptionsspektren unterscheiden sich nur dadurch, daß der Absorptionsstreifen bei 495—510μμ etwas schwächer ist. Bei Borsäurezusatz schlägt die Farbe in ein schönes Kornblumenblau um mit Absorptionsstreifen bei 530—560μμ und bei 730—740μμ.

Zur Analyse wurde aus 80%igem Alkohol umkristallisiert und bei 100° im Vacuum der Quecksilberpumpe getrocknet.

0,1813 g gaben 0,2716 g CO_2 und 0,0559 g H_2O
0,2282 g „ 0,1439 g AgBr

Gef.: %	C	H	(O)	Br
	40,86	3,45	28,86	26,83
Atomverhältnis:	20,2 :	20,4 :	11 :	2

Da die Carminsäure in diesem neuen Körper nach der Analyse zu schließen und nach seiner Aehnlichkeit in den Schwefelsäurefarben mit der Carminsäure nur wenig abgebaut zu sein scheint, wurde vorläufig von seiner weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Erwärmt man das gelbe Dibromcarminsäurehydrobromid von Liebermann[43]) in Methylalkohol suspendiert mit Bromwasserstoffsäure [1,78] auf dem Wasserbad, so erhält man einen roten Körper, der die gleiche Schwefelsäure und Schwefelsäureborsäurefarbe zeigt, wie der eben beschriebene rote Bromkörper.

Gelber Bromkörper, als Nebenprodukt bei der Bromierung der Carminsäure in Methylalkohol.

3 g Carminsäure wurden übergossen mit 20 ccm Methylalkohol und allmählich 3 ccm Brom (bis zur Lösung) zugegeben. Nach fünfminutenlangem Erwärmen auf dem Wasserbad schieden sich gelbe Nadeln aus, die nach dem Abkühlen abgesaugt und mit Alkohol und Aether nachgewaschen wurden. Die gelbrote Mutterlauge des gelben Körpers färbt sich auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure (1,78) rot und scheidet nach einigem

[43]) Ber. 33, 152 [1900].

Stehen rote Kriställchen aus, die identisch sind mit dem oben beschriebenen roten Bromkörper.

Der gelbe Körper ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton, er läßt sich umkristallisieren aus viel 90%iger Essigsäure; er ist ferner unlöslich in Bromwasserstoffsäure und zeigt beim Erwärmen mit ihr keine Veränderung. Seine Farbe in concentr. Schwefelsäure ist rotgelb und wird auf Borsäurezusatz blaustichig rot; in Natronlauge löst er sich mit bordeauxroter Farbe.

Der rote Bromkörper wurde bei manchen Versuchen vermischt mit wenig gelbem Bromkörper erhalten. Zu ihrer Trennung suspendierte man das Gemisch in der 100fachen Gewichtsmenge 96%igen Alkohol und gab dazu eine Lösung von der doppelten Gewichtsmenge Natriumacetat 3 aq. im 15fachen Gewicht 96%igen Alkohol. Das schwerlösliche Natriumsalz des roten Körpers wurde nach $^1/_2$stündigem Kochen am Rückflußkühler abgesaugt und mit Säure zersetzt.

Lebenslauf.

Ich, Ludwig Holch, wurde am 27. August 1887 als Sohn des Baumeisters Carl Holch in Schwäbisch Hall geboren.

Nach Absolvierung des humanistischen Gymnasiums meiner Vaterstadt im Juli 1906 besuchte ich die Universitäten Tübingen und München, wo ich mich dem Studium der Chemie widmete.